

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001270775
PUBLICATION DATE : 02-10-01

APPLICATION DATE : 27-03-00
APPLICATION NUMBER : 2000086084

APPLICANT : NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE;

INVENTOR : RI SHOKIN;

INT.CL. : C04B 35/44 C01F 17/00 H01S 3/16

TITLE : METHOD OF PRODUCING YAG TRANSPARENT SINTERED BODY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a yttrium-aluminum-garnet transparent sintered body that can be used as a laser host material, light-emitting tube for discharge lamps, an observation window, an element material for detector using fluorescence.

SOLUTION: An acidic aqueous solution of yttrium and aluminum salts is dripped into a carbonate-including basic aqueous solution in the 0.1 m/l-2.5 m/l concentration range, then the pH is adjusted to 7.4-9 in the presence of sulfate ion to precipitate the composition that has an amorphous phase, when observed with X-rays, and has the composition corresponding to 3/5 ratio of yttrium carbonate to dawsonite. The precipitated mixture is filtered before crystalline yttrium carbonate is formed from the precipitated, the precipitate is washed and calcined to a YAG powder. Then, the YAG powder is formed and the formed product is fired. In a preferred embodiment, the filtered amorphous precipitate is calcined at 800-1,300°C to form the YAG powder with primary particle sizes of 40-400 nm.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-270775

(P2001-270775A)

(43)公開日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 4 B 35/44		C 0 4 B 35/44	4 G 0 3 1
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	B 4 G 0 7 6
H 0 1 S 3/16		H 0 1 S 3/16	5 F 0 7 2

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-86084(P2000-86084)

(22)出願日 平成12年3月27日(2000.3.27)

(71)出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72)発明者 池上 隆康

茨城県つくば市並木1丁目1番科学技術庁

無機材質研究所内

(72)発明者 李 継光

茨城県つくば市並木1丁目1番科学技術庁

無機材質研究所内

(72)発明者 森 利之

茨城県つくば市並木1丁目1番科学技術庁

無機材質研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 YAG透明焼結体の製造法

(57)【要約】

【課題】 レーザホスト材料、放電灯用発光管、高温用観察窓、蛍光を利用した検出器用素子材料等に使用されるイットリウム-アルミニウム-ガーネット透明焼結体の製造。

【構成】 イットリウムとアルミニウムの酸性塩水溶液を0.1モル/l～2.5モル/lの範囲の炭酸含有塩基性塩水溶液に滴下して硫酸イオンが存在する条件でpHを7.4～9に調整してX線的にはアモルファス相であるが炭酸イットリムとドーソナイトが3対5の割合で混合したものに相当する組成を有する沈殿を生成せしめ、該沈殿から結晶性の炭酸イットリウムが生成する以前にろ過した後、該沈殿を洗浄し、仮焼してYAG粉末とし、該YAG粉末の成形体を焼成する。ろ過したアモルファス状の沈殿を800～1300℃で仮焼し、一次粒子の大きさが40nm～400nmのYAG粉末にするとい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリウムとアルミニウムの酸性塩水溶液を0.1モル/l～2.5モル/lの範囲の炭酸含有塩基性塩水溶液に滴下して硫酸イオンが存在する条件でpHを7.4～9に調整してX線的にはアモルファス相であるが炭酸イットリウムとドーソナイトが3対5の割合で混合したものに相当する組成を有する沈殿を生成せしめ、該沈殿から結晶性の炭酸イットリウムが生成する以前にろ過した後、該沈殿を洗浄し、仮焼してイットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末とし、該イットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末の成形体を焼成することを特徴とするイットリウム-アルミニウム-ガーネットの透明焼結体の製造法。

【請求項2】 請求項1記載の方法において、ろ過したアモルファス状の沈殿を800～1300℃で仮焼し、一次粒子の大きさが40nm～400nmのイットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末にするイットリウム-アルミニウム-ガーネット透明焼結体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術】本発明は、レーザホスト材料、放電灯用発光管、高温用観察窓、蛍光を利用した検出器用素子材料等に使用されるイットリウム-アルミニウム-ガーネット（以下、YAGという）透明焼結体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より高純度のYAG（ $Y_3Al_5O_{12}$ ）にNdやHo等のランタニド元素を添加すると高出力のレーザ光が得られることが知られている。現在、レーザYAG材料は単結晶に限られている。YAGの単結晶は単結晶育成装置で製造される。近年、レーザYAG材料を安価で大量に製造する目的で、YAG粉末の成形体を焼結により透明化する技術開発が行われるようになった。

【0003】例えば、イットリウムイオンとアルミニウムイオンを含む酸性水溶液を尿素の熱分解で発生するアンモニアで中和して沈殿物を生成させ、得られた沈殿物を仮焼してYAG粉末を合成する方法（尿素による均一沈殿法：特開平2-92817号公報参照）や酸化アルミニウム粉末と酸化イットリウム粉末をYAGの組成とるように混合して焼成する方法（特開平5-294722号公報や特開平5-294724号公報等参照）等が開発されている。さらに、焼成時に加圧するホットプレス法（例えば、特公昭54-8369号公報参照）も開発されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、YAG単結晶の合成では、①単結晶の育成に用いる装置やイリジウム坩堝が極めて高価であること、②2000度という非常に高い温度で育成する必要があること、③かつ育成速度が

0.2～0.3mm/hrと極めて遅く、製造コストと製造時間がかかりすぎることに、④装置一基に対して一本の単結晶ロッドしか得られず生産性が低いこと、⑤単結晶ロッドの径が50mm前後の小さいものしか得られないことなどの種々の問題点が存在していた。

【0005】また、上記尿素の熱分解による均一沈殿法では尿素を大量に消費するばかりでなく反応温度等を厳密に制御する必要があり、溶液の調整から沈殿生成、沈殿のろ過、乾燥までの時間がかかるなどの問題点があった。さらに、 SiO_2 を添加しないと透明焼結体が得られないという欠点もあった。一方、上記酸化物粉末混合法も良好な透明焼結体を製造するには不純物である SiO_2 を添加する必要があり、もし SiO_2 を添加しないと極めて長い時間焼成する必要があるという欠点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法は、上記課題を解決するために、イットリウムとアルミニウムの酸性塩水溶液を0.1モル/l～2.5モル/lの範囲の炭酸含有塩基性塩水溶液に滴下して硫酸イオンが存在する条件でpHを7.4～9に調整してX線的にはアモルファス相であるが炭酸イットリウムとドーソナイトが3対5の割合で混合したものに相当する組成を有する沈殿を生成せしめ、該沈殿から結晶性の炭酸イットリウムが生成する以前にろ過した後、該沈殿を洗浄、仮焼してYAG粉末とし、該YAG粉末の成形体を焼成することを特徴とする。

【0007】また、上記の透明焼結体の製造法において、ろ過したアモルファス状の沈殿を800～1300℃で仮焼して得た一次粒子の大きさが40nm～400nmのYAG粉末にすることが好ましい。

【0008】

【作用】本発明者等は、YAG透明焼結体が製造できる焼結性の良いYAG粉末について種々調査・研究した。その結果、特定条件化で合成したX線的にはアモルファスであるが炭酸イットリウムとドーソナイトが3対5の割合で混合したものに相当する化学組成を有する沈殿から得られたYAG粉末は好適であることを見出した。

【0009】すなわち、イットリウムとアルミニウムの酸性塩水溶液を炭酸水素アンモニウム水溶液に滴下して硫酸イオンが存在する条件で生成した沈殿粒子が結晶化する以前にろ過、洗浄し、乾燥し、仮焼してYAG粉末とする。このYAG粉末を使用すると、 SiO_2 等の添加物を用いることなく通常焼結法でYAG透明焼結体が製造できる。

【0010】このYAG粉末は、複酸化物の易焼結性粉末に求められる（1）一次粒子が多数集合した強固な凝集粒子が存在しないこと、（2）焼成時に起こる異常粒成長の原因となる大きな組成変動がないこと等の要件を満足する。このため、該易焼結性YAG粉末の成形体を

用いると、添加物を利用することなく通常の焼結法によってYAG透明焼結体が製造できる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のYAG前駆体は、イットリウムイオンを含む酸性水溶液とアルミニウムイオンを含む酸性水溶液とをイットリウムイオンとアルミニウムイオンの比が3対5になるように混合した溶液を50度以下の濃度が0.1モル/l～2.5モル/lの炭酸含有塩基性塩水溶液に滴下して、硫酸イオンが存在する溶液中の沈殿反応で合成する。

【0012】本発明の原料のイットリウム酸性塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の水溶性無機酸塩または有機酸塩のうち、一種または2種以上が使用される。また、アルミニウムの酸性塩として、塩化物、硝酸塩、アンモニウム明礬等の水溶性無機酸塩または有機酸塩のうち、一種または2種以上が使用される。

【0013】本発明で使用する炭酸含有塩基性塩には、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等が例示されるが、本発明の特徴を発揮する炭酸含有塩基性塩であれば特にその種類に限定されない。また、それらは一種または2種以上で使用する。

【0014】本発明で使用する硫酸イオンを生じさせる化学物質として硫酸や硫酸アンモニウム、硫酸アルミニウム、硫酸イットリウム、アンモニウム明礬等が例示されるが、本発明の特徴を発揮する水溶液中で硫酸イオンを発生させる化学物質であれば特にその種類に制限されない。また、それらは一種または2種以上で使用する。

【0015】一般に焼結体中に、光の波長に相当する径を有する第2相粒子が存在すると、そこが光の散乱源となることが知られている。本発明でも透明YAG焼結体の製造原料に対してもそのような第2相粒子を発生させないほど純度の良い化学物質を用いる必要がある。ナトリウムやカリウム、カルシウムなどのように水溶液への溶解度が大きい化学物質は洗浄により容易に取り除くことができるので、それらが原料中に存在してもそれほど問題にはならない。

【0016】一方、不純物の量が焼結体に固溶できる量であっても、TiやFe等のような光を吸収する元素は光の透過性を低下させたり着色する。透明着色材料などのように、材料の使用目的が透明でかつ着色であることを利用する場合以外は、そのような元素の量は材料の使用目的を害しない程度に制限する必要がある。

【0017】本発明では、イットリウムイオンとアルミニウムイオンを含む水溶液のアルミニウムイオンの濃度は0.05モル/l以上が好ましい。この濃度以下であると沈殿物はペーライトを含み、ろ過が非常に困難であると同時に仮焼後に得られるYAG粉末は硬い凝集粒子を含むので好ましくない。該溶液のアルミニウムイオン濃度の上限は特に制限は無く、飽和溶液でも好ましい結

果が得られる。

【0018】しかしながら、飽和濃度は温度によって顕著に変化するので、飽和濃度に近い溶液を用いると、沈殿操作中に溶液温度が低下した場合、塩が晶析してそれ以上の作業ができなくなることもある。このことを考慮すると該溶液のアルミニウムイオン濃度は0.01モル/l～0.5モル/lが特に好ましい。一方、イットリウムイオン濃度はアルミニウムイオンとイットリウムイオンの濃度比が5対3という条件から自動的に決定される。

【0019】本発明で使用する炭酸含有塩基性塩水溶液の濃度は0.1モル/l～2.5モル/lの範囲が好ましい。該濃度が0.1モル/l以下であると沈殿反応時の炭酸イオンの量が少なく、本発明に必要なドーソナイトの化学組成を有する沈殿の代わりにペーライトが沈殿する。この沈殿はゼラチン質で、乾燥すると硬い凝集粒子を作るので好ましくない。一方、該濃度が2.5モル/l以上になると炭酸イットリウムが急激に成長し、沈殿中のイットリウムとアルミニウムの分離が進み、YAG単一相粉末を得る仮焼温度が高くなり、焼結性が低下するので好ましくない。

【0020】本発明の方法によるYAG前駆体は、硫酸イオンの存在する条件でpHを7.4～9の間で調整する必要がある。pHが7.4以下でもアルミニウムイオンは完全に沈殿するが、イットリウムイオンの一部は水溶液中に残る。このため、pHが7.4以下であると、沈殿中のイットリウムとアルミニウムの組成はYAGの組成からずれるので好ましくない。一方、pHが9よりも高いと沈殿中に異常に大きな炭酸イットリウム粒子が生成し、イットリウムとアルミニウムの分離が進み、YAG単一相粉末を得る仮焼温度が高くなり、焼結性が悪くなるので好ましくない。

【0021】本発明の沈殿反応時における硫酸イオンは、沈殿物の極めて微細な1次粒子を集合させて、約0.02μm～1μmのサイズの個々に分離した丸みのある凝集粒子を形成させる働きを有する。該沈殿物を仮焼すると、同じ凝集粒子に属する前駆体の1次粒子から生成したYAG粒子は互いに合体し、1個または少数個のYAGの1次粒子になる。

【0022】しかしながら、この仮焼過程で別の凝集粒子に属した1次粒子から生成したYAG粒子とは強固に焼結することはないので、仮焼して得られるYAG粉末は平均粒径が0.02μm～0.06μmの個々に分離した粒子で構成される。

【0023】本発明で使用する硫酸イオンの量は、YAGに対してモル比で0.01以上あれば効果を発揮する。該モル比として0.1以上が特に好ましい。しかしながら、該モル比として1以上になると、硫酸イオンの使用量の割に使用効果の向上は認められなくなるので、コスト的に好ましくない。

【0024】本発明で生成する前駆体は炭酸イットリウムとドーソナイトが3対5の割合で混合した化学組成を有する。該乾燥体は本質的にはアモルファス相である。沈殿生成後に長時間熱成すると、アモルファス質の該沈殿からまず結晶質の炭酸イットリウムが出現し、熱成をさらに続けると結晶質のドーソナイトが認められるようになる。結晶性の炭酸イットリウムが出現すると沈殿物中のイットリウムとアルミニウムの分離が進み、仮焼によりYAG単一相の粉末を製造するにはより高温で仮焼する必要がある。その結果、仮焼して得られるYAG粉末は大きくなり焼結性が悪くなる。このため、本発明では沈殿生成後の熱成は10時間以内に制限する必要がある。

【0025】本発明における沈殿反応温度が50℃以上であると、洗浄操作に入る前に該前駆体から結晶質の炭酸イットリウムとドーソナイトが生成・成長し、イットリウムとアルミニウムの分離が進むので、YAG単一相粉末を得ることができる仮焼温度が高くなり、焼結性が低下するので好ましくない。該温度が50度以下であると、YAG前駆体がアモルファス状態から結晶性の炭酸イットリウムやドーソナイトへ変化するまでにかなり時間があり、洗浄を十分に行えるので好ましい。

【0026】本発明の方法で製造したYAG前駆体を仮焼すると、1次粒子が0.01 μ m～0.2 μ mと微細で、凝集粒子のないYAG粉末が得られる。仮焼温度は900℃～1300℃が好ましい。仮焼温度が900℃よりも低いと仮焼後に得られる粉末はYAGの単一相でないので、焼結による緻密化は不均一になり焼結で気孔を完全に取り除くことはできない。また、粒子サイズも小さいので、成形体作製時の粒子の成形性も悪い。他方、1300℃以上の高温で仮焼すると、1次粒子の成長が激しく、焼結の駆動力である表面自由エネルギーが小さくなり焼結性がするので緻密で透明な焼結体を得ることはできない。

【0027】本発明の方法で製造したYAG粉末を成形し、1500度以上の温度で焼成すると、透明な焼結体を得られる。本発明の方法によると、従来よりもかなり低温の通常の焼結法で、添加剤を加えることなくYAG透明焼結体を得られる。

【0028】

【実施例】実施例1：炭酸水素アンモニウム濃度が1.5モル/lの水溶液200mlをマグネチックスターラーで攪拌する。この液に0.15モル/lのアンモニウム明礬と0.09モル/lの硝酸イットリウムを含む酸性の水溶液の320mlを5ml/minの速度で滴下して沈殿を生成する。この時のpHは7.8であった。

沈殿反応終了後、沈殿物が分散した液を30分間攪拌したのち、ろ過する。ろ過後の沈殿物を蒸留水に分散し、ろ過する。この蒸留水への分散とろ過を4回繰り返して、沈殿物を洗浄する。最終的にろ過した沈殿物は室温の窒素ガス気流中で乾燥する。この乾燥前駆体を乳鉢で軽くほぐし、管状電気炉を用いて酸素気流中、1100℃で2時間仮焼する。

【0029】仮焼粉末の粒径は100～200nmであった。このYAG仮焼粉末を200MPaの静水圧で成形した後に真空雰囲気、1700℃で1時間焼結すると焼結密度は理論密度の99.9%であり、透光性に優れた焼結体を得られた。

【0030】実施例2：マグネチックスターラーで炭酸水素アンモニウム濃度が1.5モル/lの水溶液200mlを攪拌する。この液に硝酸アルミニウムを0.15モル/l、硝酸イットリウムを0.09モル/l、硫酸アンモニウムを0.009モル/l含む酸性の水溶液の320mlを5ml/minの速度で滴下して沈殿を生成する。この時のpHは8であった。生成した沈殿を実施例1の方法で洗浄し、1100度で2時間仮焼し、成形し実施例1の方法で焼結する。実施例1とほぼ同じ焼結密度と透光性を有する焼結体を得られた。

【0031】比較例1：熱成を48時間行った以外は実施例1と同じ条件でYAG前駆体やYAG粉末を合成した。仮焼温度による焼結密度の変化を調べたところ、YAG単一相が得られる最も低い温度である1200℃で仮焼した粉末が最も焼結性がよかった。そこでこの温度で仮焼したYAG粉末を用いて実施例1の方法で焼結したところ、焼結密度は理論密度の98%であり、熱成によりYAG粉末の焼結性が低下することが分かった。

【0032】比較例2：マグネチックスターラーで炭酸水素アンモニウム濃度が0.05モル/lの水溶液1000mlを攪拌する。この液に0.15モル/lのアンモニウム明礬と0.09モル/lの硝酸イットリウムを含む酸性の水溶液の80mlを5ml/minの速度で滴下して沈殿を生成する。この時のpHは7.6であった。その後の処理は実施例1の方法で行った。実施例1と同じ条件で仮焼、成形し焼結したところ焼結密度は理論密度の約94%であり、焼結体は白色不透明であった。

【0033】比較例3：炭酸水素アンモニウム水溶液を酸性水溶液に滴下する以外は実施例1と同じ条件でYAG前駆体やYAGを合成した。ペーナイトと炭酸イットリウムが混合した前駆体を得られた。実施例1の条件で仮焼した後のYAG粉末は微細な1次粒子が硬く凝集していた。また、実施例1の条件で焼結したところ、焼結密度は理論密度の92%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 李 鐘欣

茨城県つくば市並木1丁目1番科学技術庁
無機材質研究所内

Fターム(参考) 4G031 AA08 AA29 BA01 BA14 CA04
GA01 GA02 GA11
4G076 AA02 AA18 BA13 BD02 CA23
DA09 DA11
5F072 AB02 JJ12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The acid-salt water solution of an yttrium and aluminum is dropped at the carbonic acid content basic salt water solution of the range of 0.1 mols/l. - 2.5 mols/l. Adjust pH to 7.4-9 on the conditions in which sulfate ion exists, and the precipitate which has the presentation equivalent to what carbonic acid ITTORIMU and a dawsonite mixed at a rate of 3 to 5 although it was an amorphous phase in X-ray is made to generate. Before a crystalline carbonic acid yttrium generates from this precipitate, after filtering, The manufacturing method of the transparence sintered compact of the yttrium aluminum garnet which washes and carries out temporary quenching of this precipitate, considers as yttrium aluminum garnet powder, and is characterized by calcinating the Plastic solid of this yttrium aluminum garnet powder.

[Claim 2] The manufacturing method of the yttrium aluminum garnet transparence sintered compact which carries out temporary quenching of the precipitate of the shape of amorphous [which was filtered] at 800-1300 degrees C in an approach according to claim 1, and is used as the yttrium aluminum garnet powder whose magnitude of a primary particle is 40nm - 400nm.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technique in which invention belongs] This invention relates to the approach of manufacturing the yttrium aluminum garnet (henceforth YAG) transparence sintered compact used for the component ingredient for detectors using a laser host ingredient, the arc tube for electric-discharge lamps, a high-temperature-service observation port, and fluorescence etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] If lanthanides, such as Nd and Ho, are conventionally added to YAG (Y₃ aluminum 5O12) of a high grade, it is known that the laser light of high power will be obtained. Current and a laser YAG ingredient are restricted to the single crystal. The single crystal of YAG is manufactured with single-crystal-growth equipment. ED which carries out the rarefaction of the Plastic solid of YAG powder by sintering came to be performed in order to manufacture a laser YAG ingredient cheaply and in large quantities in recent years.

[0003] For example, the ammonia which generates the aqueous acids containing yttrium ion and aluminum ion in the pyrolysis of a urea neutralizes, precipitate is made to generate, and the method (reference, such as JP,5-294722,A and JP,5-294724,A) of mixing and calcinating the approach (the homogeneous precipitation method by the urea: referring to JP,2-92817,A) and aluminum oxide dust which carry out temporary quenching of the obtained precipitate, and compound YAG powder, and yttrium oxide powder so that it may become the presentation of YAG etc. is developed. Furthermore, the hot pressing (for example, refer to JP,54-8369,B) which pressurizes at the time of baking is also developed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the equipment used for training of ** single crystal in composition of a YAG single crystal and iridium crucible are very expensive, ** It is necessary to raise at the very high temperature of 2000 degrees, ** and a training rate are very as slow as 0.2 - 0.3 mm/hr, and a manufacturing cost and production time start too much, ** Only one single crystal rod was obtained to one equipment, but various troubles, like that productivity is low and only the thing around 50mm which has the small path of ** single crystal rod is obtained existed.

[0005] Moreover, in the homogeneous precipitation method by the pyrolysis of the above-mentioned urea, reaction temperature etc. needed to be controlled strictly it not only consumes a urea in large quantities, but, and there were troubles, like it takes the time amount from adjustment of a solution to precipitate generation, filtration of precipitate, and desiccation. Furthermore, SiO₂ When it did not add, there was also a fault that a transparence sintered compact was not obtained. SiO₂ which is an impurity for, manufacturing a transparence sintered compact also with the above-mentioned good oxide powder alligation on the other hand It is necessary to add and is SiO₂. When it did not add, there was a very long fault that it was necessary to carry out time amount baking.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order that the manufacture approach of this invention may solve the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

above-mentioned technical problem The acid-salt water solution of an yttrium and aluminum is dropped at the carbonic acid content basic salt water solution of the range of 0.1 mols/l. - 2.5 mols/l. Adjust pH to 7.4-9 on the conditions in which sulfate ion exists, and the precipitate which has the presentation equivalent to what carbonic acid ITTORIMU and a dawsonite mixed at a rate of 3 to 5 although it was an amorphous phase in X-ray is made to generate. Before a crystalline carbonic acid yttrium generates from this precipitate, after filtering, this precipitate is characterized as washing, and temporary quenching is carried out, and it considers as YAG powder, and is characterized by calcinating the Plastic solid of this YAG powder.

[0007] Moreover, in the manufacturing method of the above-mentioned transparence sintered compact, it is desirable to make it the YAG powder whose magnitude of the primary particle which carried out temporary quenching of the precipitate of the shape of amorphous [which was filtered], and obtained it at 800-1300 degrees C is 40nm - 400nm.

[0008]

[Function] this invention person etc. investigated and studied many things about YAG powder with the sufficient degree of sintering which can manufacture a YAG transparence sintered compact.

Consequently, although it was amorphous in X-ray, the YAG powder obtained from the precipitate which has the chemical composition equivalent to the thing which was compounded by specific conditioning, and which the dawsonite mixed with the carbonic acid yttrium at a rate of 3 to 5 found out the suitable thing.

[0009] That is, before the precipitate particle generated on the conditions in which the acid-salt water solution of an yttrium and aluminum is dropped at an ammonium-hydrogencarbonate water solution, and sulfate ion exists crystallizes, it filters and washes, it dries, and temporary quenching is carried out and it considers as YAG powder. if this YAG powder is used -- SiO₂ etc. -- a YAG transparence sintered compact can usually be manufactured with a sintering process, without using an additive.

[0010] This YAG powder satisfies requirements, like that the firm floc to which many (1) primary particles for which the sinterable nature powder of a multiple oxide is asked gathered does not exist, and there is no big presentation fluctuation leading to the abnormality grain growth which takes place at the time of (2) baking. For this reason, if the Plastic solid of this sinterable nature YAG powder is used, a YAG transparence sintered compact can be manufactured with the usual sintering process, without using an additive.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The YAG precursor of this invention trickles the solution which mixed the aqueous acids containing yttrium ion, and the aqueous acids containing aluminum ion so that the ratio of yttrium ion and aluminum ion might be set to 3 to 5 into the carbonic acid content basic salt water solution whose concentration of 50 or less degrees is 0.1 mols/l. - 2.5 mols/l., and compounds it by the precipitation reaction in the solution with which sulfate ion exists.

[0012] As yttrium acid salt of the raw material of this invention, a kind or two sorts or more in water-soluble inorganic-acid salts, such as a chloride, a nitrate, a sulfate, and acetate, or an organic-acid salt are used. Moreover, a kind or two sorts or more in water-soluble inorganic-acid salts, such as a chloride, a nitrate, and ammonium alum, or an organic-acid salt are used as acid salt of aluminum.

[0013] Although an ammonium carbonate, an ammonium hydrogencarbonate, etc. are illustrated by the carbonic acid content basic salt used by this invention, especially if it is the carbonic acid content basic salt which demonstrates the description of this invention, it will not be limited to the class. Moreover, they are used by kind or two sorts or more.

[0014] Although a sulfuric acid, an ammonium sulfate, an aluminum sulfate, yttrium sulfate, ammonium alum, etc. are illustrated as a chemical which produces the sulfate ion used by this invention, especially if it is the chemical made to generate sulfate ion in the water solution which demonstrates the description of this invention, it will not be restricted to the class. Moreover, they are used by kind or two sorts or more.

[0015] If the 2nd phase particle which has a path equivalent to the wavelength of light generally exists in a sintered compact, it is known that that will serve as a scattering source of light. It is necessary to use a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

chemical with sufficient purity, so that this invention does not generate such a 2nd phase particle to the manufacture raw material of a transparence YAG sintered compact, either. Since the chemical with the large solubility to a water solution can be easily removed by washing like sodium, a potassium, and calcium, even if they exist in a raw material, it does not become a problem so much.

[0016] On the other hand, even if the amount of an impurity is an amount which can dissolve to a sintered compact, the element which absorbs light, such as Ti and Fe, reduces the permeability of light, or is colored. Like the charge of a transparence coloring matter, the purpose of using an ingredient is transparent, and except when using that it is coloring, it is necessary to restrict the amount of such an element to extent which does not injure the purpose of using an ingredient.

[0017] The concentration of the aluminum ion of the water solution which contains yttrium ion and aluminum ion in this invention has desirable. in 0.05 mols /or more. While sediment is very difficult to filter including boehmite in it being below this concentration, since the YAG powder obtained after temporary quenching contains hard floc, it is not desirable. Especially a limit does not have the upper limit of the aluminum ion concentration of this solution, and a result also with the desirable saturated solution is obtained.

[0018] However, since it changes with temperature notably, when the solution near saturated concentration was used and solution temperature falls during precipitate actuation, a salt carries out crystallization of the saturated concentration, and the activity beyond it becomes impossible [the saturated concentration]. When this is taken into consideration, especially the aluminum ion concentration of this solution has desirable 1. in 0.01 mols/l. - 0.5 mols /. On the other hand, ITTO rim ion concentration is automatically determined from the conditions of 5 to 3 in the ratio of concentration of aluminum ion and yttrium ion.

[0019] The concentration of the carbonic acid content basic salt water solution used by this invention has the desirable range of 0.1 mols/l. - 2.5 mols/l. There are few amounts of the carbonate ion at the time of a precipitation reaction that this concentration is 0.1 mols/l. or less, and boehmite precipitates instead of the precipitate which has the chemical composition of a required dawsonite by this invention. This precipitate is gelatin content, and since it will make hard floc if it dries, it is not desirable. On the other hand, since a carbonic acid yttrium will grow rapidly, separation of the yttrium under precipitate and aluminum will progress, the temporary-quenching temperature which obtains YAG single phase powder will become high and a degree of sintering will fall if this concentration becomes [1.] in 2.5 mols /or more, it is not desirable.

[0020] The YAG precursor by the approach of this invention needs to prepare pH between 7.4-9 on the conditions in which sulfate ion exists. Although, as for aluminum ion, pH precipitates completely 7.4 or less, some yttrium ion remains into a water solution. For this reason, since the yttrium under precipitate and the presentation of aluminum shift from the presentation of YAG that pH is 7.4 or less, it is not desirable. On the other hand, since an unusually big carbonic acid yttrium particle will generate, separation of an yttrium and aluminum will progress during precipitate, the temporary-quenching temperature which obtains YAG single phase powder will become high and a degree of sintering will worsen if pH is higher than 9, it is not desirable.

[0021] The sulfate ion at the time of the precipitation reaction of this invention gathers the very detailed primary particle of precipitate, and has the work in which floc with the radius of circle divided into each with a size of about 0.02 micrometers - 1 micrometer is made to form. If temporary quenching of this precipitate is carried out, the YAG particle generated from the primary particle of the precursor belonging to the same floc will coalesce mutually, and will turn into a primary particle of YAG of one piece or a small number of individual.

[0022] However, since it does not sinter firmly [the YAG particle generated from the primary particle which belonged to another floc in this temporary-quenching process], the YAG powder obtained by carrying out temporary quenching consists of particles divided into each whose mean particle diameter is 0.02 micrometers - 0.06 micrometers.

[0023] If there is a 0.01 more than amount of the sulfate ion used by this invention by the mole ratio to YAG, it will demonstrate effectiveness. 0.1 especially or more are desirable as this mole ratio. However,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

if it becomes one or more as this mole ratio, since the improvement in the use effectiveness will no longer be accepted considering the amount of the sulfate ion used, it is not desirable in cost.

[0024] The precursor generated by this invention has the chemical composition which the dawsonite mixed with the carbonic acid yttrium at a rate of 3 to 5. This desiccation object is an amorphous phase in X-ray. If long duration aging is carried out after precipitate generation, the carbonic acid yttrium of a crystalline substance will appear first from this precipitate of the quality of amorphous, and if aging is continued further, the dawsonite of a crystalline substance will come to be accepted. If a crystalline carbonic acid yttrium appears, separation of the yttrium in precipitate and aluminum needs to progress and it is necessary to carry out temporary quenching at an elevated temperature more for manufacturing the powder of a YAG single phase by temporary quenching. Consequently, the YAG powder obtained by carrying out temporary quenching becomes large, and a degree of sintering worsens. For this reason, it is necessary to restrict aging after precipitate generation within 10 hours in this invention.

[0025] Since the carbonic acid yttrium and dawsonite of a crystalline substance generate and grow from this precursor and separation of an yttrium and aluminum progresses before starting washing actuation as the precipitation reaction temperature in this invention is 50 degrees C or more, the temporary-quenching temperature which can obtain YAG single phase powder becomes high, and a degree of sintering is not desirable at that of *****. Since there will be time amount considerably by the time a YAG precursor changes from an amorphous condition that this temperature is 50 or less degrees to a crystalline carbonic acid yttrium and a crystalline dawsonite, and it can fully wash, it is desirable.

[0026] If temporary quenching of the YAG precursor manufactured by the approach of this invention is carried out, a primary particle will be as detailed as 0.01 micrometers - 0.2 micrometers, and YAG powder without floc will be obtained. Temporary-quenching temperature has 900 degrees C - desirable 1300 degrees C. Since the powder obtained after temporary quenching is not the single phase of YAG if temporary-quenching temperature is lower than 900 degrees C, the eburnation by sintering cannot become an ununiformity and cannot remove pore completely by sintering. Moreover, since grain size is also small, the moldability of the particle at the time of Plastic solid production is also bad. On the other hand, if temporary quenching is carried out at an elevated temperature 1300 degrees C or more, growth of a primary particle is intense, and since the surface free energy which is the driving force of sintering becomes small and a degree of sintering carries out, a precise and transparent sintered compact cannot be obtained.

[0027] If the YAG powder manufactured by the approach of this invention is fabricated and it calcinates at the temperature of 1500 degrees or more, a transparent sintered compact will be obtained. According to the approach of this invention, a YAG transparence sintered compact is conventionally obtained considerably with the low-temperature usual sintering process, without adding an additive.

[0028]

[Example] Example 1: Ammonium-hydrogencarbonate concentration stirs 200ml of water solutions which are 1.5 mols/l. with a magnetic stirrer. 320ml of the acid water solution which contains 0.15 mols [l.] ammonium alum and a 0.09 mols [l.] nitric-acid yttrium in this liquid is dropped at the rate of 5 ml/min, and precipitate is generated. pH at this time was 7.8. After precipitation reaction termination, it filters, after stirring the liquid which precipitate distributed for 30 minutes. The precipitate after filtration is distributed and filtered to distilled water. The distribution and filtration to this distilled water are repeated 4 times, and precipitate is washed. The precipitate finally filtered is dried in the nitrogen gas air current of a room temperature. This desiccation precursor is lightly unfolded with a mortar, and temporary quenching is carried out at 1100 degrees C among an oxygen air current for 2 hours using a tubular electric furnace.

[0029] The particle size of temporary-quenching powder was 100-200nm. When it sintered at a vacuum ambient atmosphere and 1700 degrees C for 1 hour after fabricating this YAG temporary-quenching powder with the hydrostatic pressure of 200MPa(s), sintered density is 99.9% of theoretical density, and the sintered compact excellent in translucency was obtained.

[0030] Example 2: Ammonium-hydrogencarbonate concentration stirs 200ml of water solutions which are 1.5 mols/l. with a magnetic stirrer. 320ml of the acid water solution which contains an aluminium

THIS PAGE BLANK (USPTO)

nitrate in 0.15 mols [l.] /, and contains 0.09 mols [l.] /and 0.009 mols /of ammonium sulfates in this liquid for a nitric-acid yttriuml. is dropped at the rate of 5 ml/min, and precipitate is generated. pH at this time was 8. The generated precipitate is washed by the approach of an example 1, and temporary quenching is carried out for 2 hours, and it fabricates at 1100 degrees, and sinters by the approach of an example 1. The sintered compact which has the almost same sintered density and translucency as an example 1 was obtained.

[0031] The example 1 of a comparison: A YAG precursor and YAG powder were compounded on the same conditions as an example 1 except having riped for 48 hours. When change of the sintered density by temporary-quenching temperature was investigated, the powder of the degree of sintering which carried out temporary quenching at 1200 degrees C which is the lowest temperature from which a YAG single phase is obtained was the best. Then, when sintered by the approach of an example 1 using the YAG powder which carried out temporary quenching at this temperature, sintered density is 98% of theoretical density, and it turned out that the degree of sintering of YAG powder falls by aging.

[0032] The example 2 of a comparison: Ammonium-hydrogencarbonate concentration stirs 1000ml of water solutions which are 0.05 mols/l. with a magnetic stirrer. 80ml of the acid water solution which contains 0.15 mols [l.] ammonium alum and a 0.09 mols [l.] nitric-acid yttrium in this liquid is dropped at the rate of 5 ml/min, and precipitate is generated. pH at this time was 7.6. Subsequent processing was performed by the approach of an example 1. On the same conditions as an example 1, temporary quenching and when it fabricated and sintered, bulk density was about 94% of theoretical density, and the sintered compact was white opacity.

[0033] The example 3 of a comparison: A YAG precursor and YAG were compounded on the same conditions as an example 1 except an ammonium-hydrogencarbonate water solution being dropped at aqueous acids. The precursor which the carbonic acid yttrium mixed with boehmite was obtained. The detailed primary particle was condensing firmly the YAG powder after carrying out temporary quenching on condition that an example 1. Moreover, when sintered on condition that the example 1, sintered density was 92% of theoretical density.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)